



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

| | | | |
|---|--|---|---|
| (51) Classification internationale des brevets ⁶ : C09D 183/06, C08K 5/00 | | A1 | (11) Numéro de publication internationale: WO 98/07798 |
| (21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/01492 | | (43) Date de publication internationale: 26 février 1998 (26.02.98) | |
| (22) Date de dépôt international: 14 août 1997 (14.08.97) | | (81) Etats désignés: AL, AU, BA, BB, BG, BR, CA, CN, CU, CZ, BE, GE, HU, IL, IS, JP, KP, KR, LC, LK, LR, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, TT, UA, US, UZ, VN, YU, brevet ARIPO (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TI, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). | |
| (30) Données relatives à la priorité: 96/10330 21 août 1996 (21.08.96) FR | | Publiée Avec rapport de recherche internationale. | |
| (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHONE-POULENC CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92380 Courbevoie Cedex (FR). | | | |
| (72) Inventeur; et | | | |
| (75) Inventeur/Déposants (US seulement): PRIOU, Christian [FR/FR]; 18, rue Faillebin, F-69100 Villeurbanne (FR). SOLDAT, André [FR/FR]; 24, rue Saint Gervais, F-69008 Lyon (FR). KERR, Stuart, R., III [US/US]; 2332 Brookview Court, Rock Hill, SC 29732 (US). BEATY, Reeshemah [US/US]; 551 Tiger Drive, Chester, SC 29706 (US). | | | |
| (74) Mandataire: RICALENS, François; Rhône-Poulenc Chimie, Direction de La Propriété Industrielle, 25, quai Paul Doumer, F-92380 Courbevoie Cedex (FR). | | | |
| (54) Titre: STABLE POLYORGANOSILOXANE BASED COMPOSITIONS WITH CROSS-LINKABLE FUNCTIONAL GROUPS AND THEIR USE FOR PRODUCING ANTIADHESIVE COATING | | | |
| (54) Titre: COMPOSITIONS STABLES A BASE DE POLYORGANOSILOXANES A GROUPEMENTS FONCTIONNELS RETICULABLES ET LEUR UTILISATION POUR LA REALISATION DE REVETEMENTS ANTI-ADHERENTS | | | |
| $\begin{array}{c} R_9 \\ \\ N - R_{10} \\ \\ R_{11} \end{array}$ (VIII) | | $\begin{array}{c} R' \\ \\ R_{12} - N - C \\ \\ R' \\ \\ C - (U)_n - C \\ \\ R' \end{array}$ (IX) | |
| <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns a composition cross-linkable under radiation. This composition has a base of at least one polyorganosiloxane with cross-linkable functional groups, and is characterised in that said composition contains a stabilising amine agent, and an initiator system for hardening under radiation, in particular UV radiation, said composition being stable for use and storage. The amine agent is a secondary or tertiary amine of formula (VIII), a sterically congested cyclic amine of formula (IX), or an amine consisting of patterns of formulae (VIII) and (IX) mutually linked.</p> | | | |
| <p>(57) Abrégé</p> <p>La présente invention a pour objet une composition réticulable sous radiation. Cette composition est à base d'au moins un polyorganosiloxane à groupements fonctionnels réticulables, et est caractérisée en ce que ladite composition comprend un agent aminé stabilisant, et un système amorceur de durcissement sous radiation, en particulier U.V., ladite composition étant stable à l'emploi et au stockage. L'agent aminé est une amine secondaire ou tertiaire de formule (VIII), une amine cyclique encombrée stériquement de formule (IX), ou une amine constituée de motifs de formules (VIII) et (IX) reliés entre eux.</p> | | | |

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publient des demandes internationales en vertu du PCT.

| | | | | | | | |
|----|---------------------------|----|--|----|---------------------------------------|----|-----------------------|
| AL | Albanie | ES | Espagne | LS | Lesotho | SI | Slovénie |
| AM | Arménie | FI | Finlande | LT | Lituanie | SK | Slovaquie |
| AT | Autriche | FR | France | LU | Luxembourg | SN | Sénégal |
| AU | Australie | GA | Gabon | LV | Lettonie | SZ | Swaziland |
| AZ | Azerbaïjan | GB | Royaume-Uni | MC | Monaco | TD | Tchad |
| BA | Bosnie-Herzégovine | GE | Géorgie | MD | République de Moldova | TG | Togo |
| BB | Barbade | GH | Ghana | MG | Madagascar | TJ | Tadjikistan |
| BE | Belgique | GN | Guinée | MK | Ex-République yougoslave de Macédoine | TM | Turkménistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Grèce | ML | Mali | TR | Turquie |
| BG | Bulgarie | HU | Hongrie | MN | Mongolie | TT | Trinité-et-Tobago |
| BJ | Bénin | IE | Irlande | MR | Mauritanie | UA | Ukraine |
| BR | Brésil | IL | Israël | MW | Malawi | UG | Ouganda |
| BY | Belarus | IS | Islande | MX | Mexique | US | Etats-Unis d'Amérique |
| CA | Canada | IT | Italie | NE | Niger | UZ | Ouzbékistan |
| CF | République centrafricaine | JP | Japon | NL | Pays-Bas | VN | Viet Nam |
| CG | Congo | KE | Kenya | NO | Norvège | YU | Yugoslavie |
| CH | Suisse | KG | Kirghizistan | NZ | Nouvelle-Zélande | ZW | Zimbabwe |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | République populaire démocratique de Corée | PL | Pologne | | |
| CM | Cameroun | KR | République de Corée | PT | Portugal | | |
| CN | Chine | KZ | Kazakstan | RO | Roumanie | | |
| CU | Cuba | LC | Sainte-Lucie | RU | Fédération de Russie | | |
| CZ | République tchèque | LJ | Liechtenstein | SD | Soudan | | |
| DE | Allemagne | LK | Sri Lanka | SE | Suède | | |
| DK | Danemark | LR | Libéria | SG | Singapour | | |
| EE | Estonie | | | | | | |

**COMPOSITIONS STABLES A BASE DE POLYORGANOSILOXANES
A GROUPEMENTS FONCTIONNELS RETICULABLES ET LEUR UTILISATION
POUR LA REALISATION DE REVETEMENTS ANTI-ADHERENTS**

5

La présente invention a pour objet des compositions stables à base de polyorganosiloxanes à groupements fonctionnels réticulables par voie cationique, leur utilisation pour la réalisation de revêtements anti-adhérents ou anti-adhésifs et les articles constitués d'un support solide dont une surface au moins est rendue anti-adhérente ou anti-adhésive par revêtement à l'aide desdits polyorganosiloxanes fonctionnels réticulés par activation photochimique, thermique et/ou sous faisceau d'électrons.

Il est connu de mettre en œuvre pour la réalisation de revêtements anti-adhésifs, des compositions à base d'un polyorganosiloxane à groupements fonctionnels (du type époxy, vinyléther, etc.) auquel est additionné un sel d'onium amorceur cationique pour la réticulation (brevets US-A-4.450.360 ; US-A-4.576.999; US-A-4.640.967).

Il a été constaté que les meilleurs résultats sont obtenus avec des sels d'onium dont l'anion est SbF_6^- . Toutefois, les amorceurs contenant ce type d'anion sont difficiles à manipuler et présentent des risques importants de toxicité.

20 D'autre part, les compositions à base de polyorganosiloxanes réticulables sous U.V. de l'art antérieur peuvent présenter des problèmes de stabilité et de vieillissement en présence ou non de lumière. Notamment, il a été constaté qu'en présence de photoamorceur dans lesdites compositions conditionnées sous forme liquide, des réactions non contrôlées de polymérisation des polyorganosiloxanes avaient lieu dans le 25 milieu sans irradiation sous U.V..

De plus, lorsque l'on utilise un photoamorceur sous conditionnement liquide, celui-ci a tendance à se dégrader, notamment en libérant des traces d'acides, et présente des performances amoindries si on l'utilise après une longue période de stockage.

La Demanderesse a trouvé et mis au point de nouvelles compositions à base d'au 30 moins un polyorganosiloxane à groupements fonctionnels réticulables ne présentant quasiment pas les inconvénients des compositions de l'art antérieur. Notamment, ces nouvelles compositions à base de polyorganosiloxane(s) comportent un agent aminé stabilisant capable de neutraliser les traces d'acides et présentent une stabilité très améliorée au stockage et lors de leur mise en œuvre. Ainsi, les réactions non 35 contrôlées de polymérisation au sein des compositions sont quasiment éliminées, sans toutefois diminuer l'aptitude aux dites compositions à réticuler dans des conditions contrôlées.

Les nouvelles compositions en accord avec l'invention sont à base :

- d'au moins un polyorganosiloxane à groupements fonctionnels réticulables par voie cationique,
- un système amorceur de durcissement sous radiation, en particulier U.V.,
- et un agent aminé ayant des propriétés améliorant sensiblement la stabilité au stockage et à la mise en oeuvre du mélange du ou des polyorganosiloxanes avec le photoamorceur.

5

Les systèmes amorceurs de durcissement utilisés dans les compositions selon l'invention sont avantageusement des sels d'onium. En particulier, les sels d'onium sont choisis parmi au moins un élément des groupes 15 à 17 de la classification périodique (Chem. & Eng. News, vol 63, N° 5, 26 du 4 Février 1985) dont l'entité cationique et l'entité anionique sont définies ci-dessous. Les systèmes amorceurs de durcissement utilisés dans le cadre de l'invention comprennent un ou plusieurs sels d'onium.

10

L'entité cationique du sel d'onium est choisie parmi :

15

(1) les sels d'onium de formule $[(R_1)_n \cdot A \cdot (R_2)_m]^+$ (I)
dans laquelle :

20

- A représente un élément des groupes 15 à 17, tel que I, S, Se, P et N,
- le symbole R_1 représente un radical aryle carbocyclique ou hétérocyclique en C_6 - C_{20} , de préférence phényle, tolyle ou toluyle, ledit radical hétérocyclique pouvant contenir au moins un hétéroélément, de préférence de l'azote et/ou du soufre,

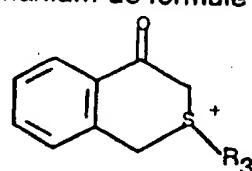
25

- le symbole R_2 représente R_1 , un radical alkyle, un alkényle linéaire ou ramifié contenant 1 à 30 atomes de carbone,
- lesdits radicaux R_1 et R_2 étant éventuellement substitués par un groupement alcoxy contenant entre 1 à 25 atomes de carbone, un groupement alkyle contenant 1 à 25 atomes de carbone, un groupe nitro, un groupe chloro, un groupe bromo, un groupe cyano, un groupe carboxy et/ou un groupe mercapto,

30

- n est un nombre entier allant de 1 à $v+1$, v étant la valence de l'élément A,
- m est un nombre entier allant de 0 à $v-1$ avec $n+m = v+1$.

(2) les sels d'oxoisothiochromanium de formule :



35

dans laquelle le symbole R_3 représente un radical alkyle linéaire ou ramifié, contenant 1 à 20 atomes de carbone, un radical cycloalkyle linéaire ou ramifié contenant 1 à 20 atomes de carbone, ou un radical aryle.

A titre d'exemple, les sels d'oxoisothiocromanum utilisables sont ceux notamment décrits dans la demande de brevet WO A90/11303 (publié le 4 octobre 1990). Comme sels d'oxoisothiocromanum qui conviennent particulièrement bien, on citera en particulier le sel de sulfonium de 2-éthyl-4-oxoiso-thiocromanum ou de 5 2-dodécyl- 4-oxoisothiocromanum.

L'entité anionique dudit sel d'onium est choisie parmi le groupe constitué de SbF_6^- , PF_6^- , AsF_6^- , CF_3SO_3^- , BF_4^- , BCl_4^- , $\text{B}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_4^-$, $\text{B}(\text{O}_3\text{SC}_2\text{F}_5)_4^-$, $\text{B}(\text{O}_3\text{SC}_4\text{F}_9)_4^-$. Toutefois, d'autres entités anioniques peuvent être également utilisées telles que celles décrites dans la demande de brevet EP-A 697 449 (page 4, ligne 28 à 37).

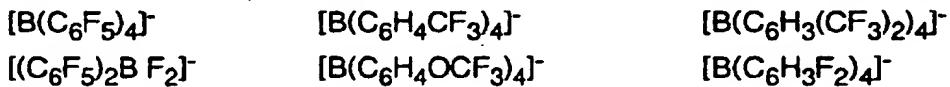
10 En outre, dans le cas d'une entité anionique borate, celle-ci peut être choisie au sein du groupe constitué des entités de formule $[\text{B} \text{X}_a (\text{R}_4)_b]^-$ (II), qui comprend d'ailleurs BF_4^- , BCl_4^- , dans laquelle :

- a est un nombre entier compris entre 0 et 4,
- b est un nombre entier compris entre 0 et 4 avec $a + b = 4$,

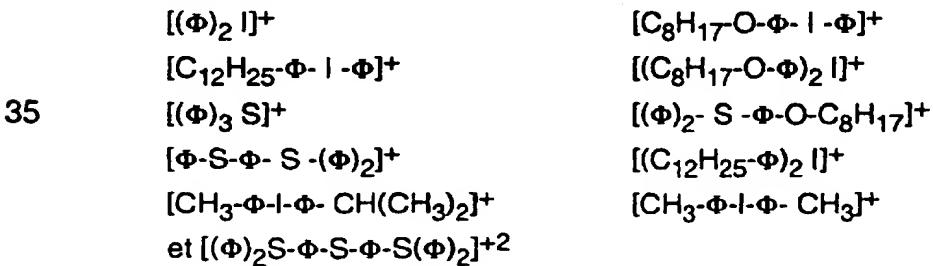
15 15 les symboles X représentent :

- un atome d'halogène, de préférence le chlore ou le fluor,
- une fonction OH avec $a = 0$ à 2,
- les symboles R_4 sont identiques ou différents et représentent :
 - un radical phényle substitué par au moins un groupement électroattracteur, de préférence CF_3 , OCF_3 , NO_2 , CN , ou par au moins 2 atomes d'halogène, de préférence le fluor,
 - un radical aryle contenant au moins deux noyaux aromatiques tels que biphenyle, naphtyle, éventuellement substitué par au moins un élément ou un groupement électroattracteur, de préférence CF_3 , NO_2 , CN , ou un atome d'halogène, en particulier le fluor.

20 25 Avantageusement, l'entité anionique borate est choisie parmi les anions suivants :



Les sels d'onium de formule I sont décrits dans de nombreux documents, 30 notamment dans les brevets US-A-4.026.705; US-A-4.069.056; US-A-4.136.102; US-A-4.173.476. En particulier, les cations mis en oeuvre dans le cadre de l'invention sont les suivants :



Conformément à l'invention, les amorceurs mis en oeuvre avantageusement sont les borates d'onium suivants :

5 $[(\Phi\text{-CH}_3)_2\text{I}]^+, [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$,
 $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-}\Phi\text{-I-}\Phi]^+, [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$,
 $[(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{-O-}\Phi)_2\text{I}]^+, [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$,
 $[(\Phi)_2\text{S-}\Phi\text{-O-}\text{C}_8\text{H}_{17}]^+, [\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_4]^-$,
 $[\text{CH}_3\text{-}\Phi\text{-I-}\Phi\text{-CH}(\text{CH}_3)_2]^+, [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$,
 $[\text{CH}_3\text{-}\Phi\text{-I-}\Phi\text{-CH}(\text{CH}_3)_2]^+, [\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCF}_3)_4]^-$,
 $2[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$, $[(\Phi)_2\text{S-}\Phi\text{-S-}\Phi\text{-S}(\Phi)_2]^{+2}$ et

10 Les borates d'onium utilisés dans les compositions selon la présente invention peuvent être préparés par réaction d'échange entre un sel de l'entité cationique avec un sel de métal alcalin (par exemple, sodium, lithium, potassium) de l'entité anionique. Le sel de l'entité cationique peut être par exemple un halogénure tel qu'un chlorure ou un iodure tandis que le métal alcalin du sel de l'entité anionique peut être du sodium, lithium ou du potassium.

15 Les conditions opératoires (quantités respectives de réactifs, choix des solvants, durée, température, agitation) sont connues et à la portée de l'homme de l'art; celles-ci doivent permettre de récupérer le sel amorceur recherché sous forme solide par filtration du précipité formé, ou sous forme huileuse par extraction par un solvant approprié.

20 Les sels de métal alcalin de l'entité anionique peuvent être préparés de manière connue, par réaction d'échange entre un composé halogénoboré et un composé organométallique (magnésien, lithien, stannique) portant les groupements hydrocarbonés désirés, en quantité stoechiométrique, ladite réaction peut être suivie éventuellement d'une hydrolyse à l'aide d'une solution aqueuse d'halogénure de métal alcalin; ce type de synthèse est par exemple décrit dans "J. of organometallic Chemistry" vol 178, p.1-4, 1979; "J.A.C.S" 82, 1960, 5298; "Anal. Chem. Acta" 44, 1969, p.175-183; brevets US-A- 4.139.681 et DE-A-2.901.367; "Zh. Org. Khim." Vol.25, N°5 - p.1099-1102; 05/1989.

25 Le photoamorceur se présente généralement sous forme solide (poudre) et est généralement mis sous forme de solution dans un solvant ou diluant. Les proportions pondérales entre le ou les photoamorceurs, d'une part, et le solvant, d'autre part, sont comprises entre 0.1 et 99 parties pour 100 parties de solvant et de préférence de 10 à 50 parties.

30 La solution est ensuite utilisée pour préparer un bain avec le ou les polyorganosiloxanes à groupements fonctionnels réticulables par voie cationique, telle que la concentration du photoamorceur ou des photoamorceurs présents soit comprise entre 0.05 et 2% en poids dans ledit bain, et de préférence entre 0.2 et 0.6%.

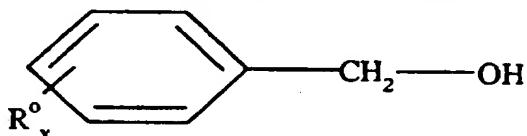
Les solvants utilisables pour le photoamorceur sont très nombreux et variés et sont choisis selon le photoamorceur utilisé et les autres constituants de la composition de l'invention.

En général, les solvants peuvent être des alcools, des esters, des éthers, des 5 cétones, des composés chlorés ou des nitriles.

Les alcools couramment employés sont le para-tolyl-éthanol, l'isopropyl benzyl alcool, l'alcool benzylique, le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol et le butanol. Les éthers communément usités sont le méthoxy-2 éthanol, l'éthoxy-2-éthanol, le 10 diéthylène glycol, le polyéthylène glycol 200. Les esters usuels sont le dibutylmaléate, diméthyl-éthylmalonate, salycilate de méthyle, dioctyladipate, tartrate de butyle, lactate d'éthyle, lactate de n-butyle, lactate d'isopropyl. D'autres solvants utilisables pour le bain du photoamorceur et entrant dans les autres catégories de solvants citées ci-dessus 15 sont l'acétonitrile, le benzonitrile, l'acétone, le cyclohexanone, le tétrahydrofurane, le dichlorométhane, et le chlorobenzène.

15 En outre, parmi les solvants utilisables pour solubiliser le ou les photoamorceurs, certains types de solvants organiques donneurs de protons et à caractère aromatique ainsi que certains types d'esters d'acides carboxyliques hydroxylés ont pour propriétés non seulement de solubiliser les photoamorceurs mais également d'améliorer significativement leurs performances de réactivité et de cinétique. Ces deux types de 20 solvants, appelés diluants réactifs, sont décrits ci-dessous et sont avantageusement utilisés comme solvant pour le(s) photoamorceur(s).

Le solvant organique donneur de protons et à caractère aromatique est formé par au moins un alcool benzylique de formule générale suivante (III) :

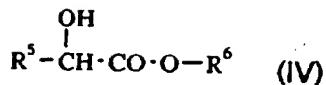


25 dans laquelle :

- les groupements R^0 sont identiques ou différents et représentent un groupement électrodonneur ou électroaccepteur choisi parmi les alkyles linéaires ou ramifiés contenant 1 à 12 atomes de carbone, les alcoxyles linéaires ou ramifiés contenant 1 à 12 atomes de carbone, les cycloalkyles, les cycloalcoxyliques, les aryles, éventuellement substitués de préférence par des halogènes, ou des radicaux tels que par exemple NO_2 ,
- x est entier compris entre 0 et 5.

De préférence, R^0 représente un groupement méthyle, t-butyle ou isopropyle.

35 Le second type de solvant dans lequel est préférentiellement solubilisé le photoamorceur est choisi parmi les esters d'acides carboxyliques hydroxylés, liquides à température ambiante ($23^\circ C$), de formule générale :



dans laquelle :

- les symboles R^5 et R^6 sont identiques ou différents et représentent :
 - un radical alkyle, linéaire ou ramifié en $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, éventuellement substitué par un groupe alkoxy linéaire ou ramifié en $\text{C}_1\text{-C}_4$,
 - un radical cycloalkyle en $\text{C}_4\text{-C}_{10}$, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupe(s) alkyle(s) ou alkoxy linéaire(s) ou ramifié(s) en $\text{C}_1\text{-C}_4$,
 - un radical aryle en $\text{C}_6\text{-C}_{12}$, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupe(s) alkyle(s) ou alkoxy linéaire(s) ou ramifié(s) en $\text{C}_1\text{-C}_4$, et/ou
 - un radical aralkyle ou aroxyalkyle où la partie aryle est un groupe en $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ éventuellement substitué par un ou plusieurs groupe(s) alkyle(s) ou alkoxy linéaire(s) ou ramifié(s) en $\text{C}_1\text{-C}_4$, et la partie alkyle est un groupe linéaire ou ramifié en $\text{C}_1\text{-C}_4$,
- le symbole R^5 pouvant en outre représenter :
 - un radical alkoxy, linéaire ou ramifié en $\text{C}_1\text{-C}_{15}$, et/ou
 - un radical cycloalkyloxy en $\text{C}_4\text{-C}_{10}$, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupe(s) alkyle(s) ou alkoxy linéaire(s) ou ramifié(s) en $\text{C}_1\text{-C}_4$.

Ces esters d'acides carboxyliques hydroxylés, en tant que solvant, ont des propriétés permettant d'améliorer significativement les performances de réactivité et d'kinétique des photoamorceurs, ainsi que les propriétés finales des revêtements réticulés obtenus.

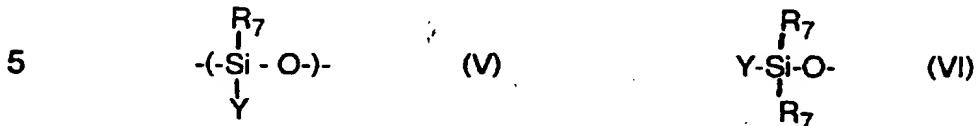
En particulier, les résultats les plus intéressants sont obtenus avec ce type de solvant formé par au moins un ester d'acide carboxylique hydroxylé de formule générale (IV) dans laquelle :

- R^5 représente un radical alkyle linéaire en $\text{C}_1\text{-C}_3$, et
- R^6 représente un radical alkyle linéaire ou ramifié en $\text{C}_2\text{-C}_6$.

De manière plus préférentielle, le solvant utilisé est formé par au moins un ester de l'acide lactique de formule générale (IV) dans laquelle R^5 représente un radical méthyle, et R^6 représente un radical alkyle linéaire en $\text{C}_3\text{-C}_5$. Dans ce cas, les proportions pondérales de photoamorceurs sont de 10 à 50 parties pour 100 parties de solvant. Cette famille préférée de solvants a, en outre, l'avantage d'être très économique, peu toxique, facilement manipulable et compatible avec les sels amorceurs connus.

Les polyorganosiloxanes réticulables par voie cationique entrant dans la composition de l'invention présentent des groupements fonctionnels de type époxy et/ou vinyléther.

Lesdits polyorganosiloxanes sont linéaires ou sensiblement linéaires et constitués de motifs de formule (V) et terminés par des motifs de formule (VI) ou cycliques constitués de motifs de formule (III) représentées ci-dessous :



dans lesquelles :

10 - les symboles R_7 sont semblables ou différents et représentent :

- un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant 1 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un halogène, de préférence le fluor, les radicaux alkyle étant de préférence méthyle, éthyle, propyle, octyle et 3,3,3-trifluoropropyle,
- un radical cycloalkyle contenant entre 5 et 8 atomes de carbone cycliques, éventuellement substitué,

15 - un radical aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone pouvant être substitué, de préférence phényle ou dichlorophényle,

· une partie aralkyle ayant une partie alkyle contenant entre 1 et 4 atomes de carbone et une partie aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone, substituée éventuellement sur la partie aryle par des halogènes, des alkyles et/ou des alkoxyles contenant 1 à 3 atomes de carbone,

20 - les symboles Y sont semblables ou différents et représentent :

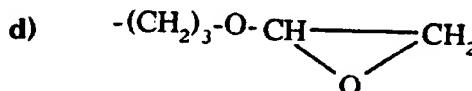
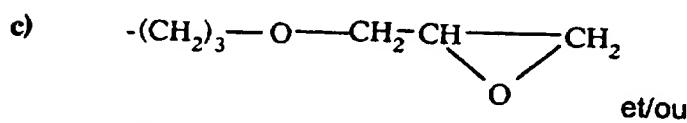
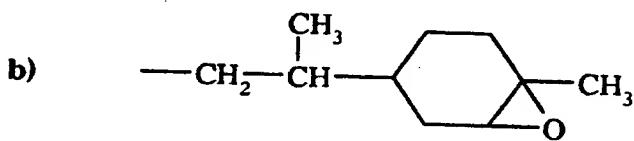
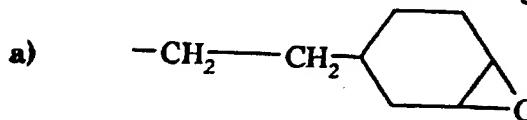
- le groupement R_7 , un radical hydrogène et/ou
- un groupement organofonctionnel réticulable par voie cationique, de préférence un groupement époxyfonctionnel et/ou vinyloxyfonctionnel, relié au silicium du polyorganosiloxane par l'intermédiaire d'un radical divalent contenant de 2 à 20 atomes de carbone et pouvant contenir au moins un hétéroatome, de préférence de l'oxygène,
- et l'un au moins des symboles Y représentant un groupement organique fonctionnel réticulable par voie cationique.

25 30 De préférence, au moins un des symboles R_7 des polyorganosyloxanes utilisés dans les compositions selon l'invention représente un radical phényle, xylile, tolyle ou dichlorophényle.

35 De plus, il est avantageux qu'au moins 60% molaire des radicaux R_7 des polyorganosiloxanes utilisés dans les compositions selon l'invention soient des radicaux méthyles.

Selon une variante préférée de l'invention, 1 à 50%, de préférence 5 à 25% des atomes de silicium du polyorganosiloxane porte 1 groupement fonctionnel.

Les groupements Y époxyfonctionnels sont généralement choisis parmi :



De préférence, les groupements fonctionnels correspondent à des unités de production.

En outre, les groupements Y vinyloxyfonctionnels sont généralement choisis

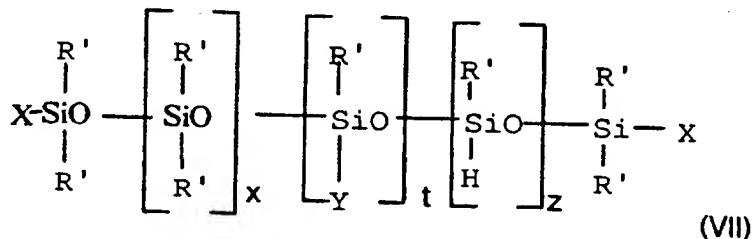
10 parmi :

- $(CH_2)_3-O-CH=CH_2$
- $-O-(CH_2)_4-O-CH=CH_2$
- et/ou $(CH_2)_3-O-R_8-O-CH=CH_2$

dans laquelle R_g est :

15 - un alkylène linéaire ou ramifié en C₁-C₁₂ pouvant être substitué,
- un arylène en C₆-C₁₂, de préférence phénylène, pouvant être substitué, de préférence par 1 à 3 groupements alkyles en C₁-C₆.

Plus particulièrement, les polyorganosiloxanes utilisés dans les compositions selon l'invention sont de formule :



dans laquelle :

25 - les symboles R' ont la même signification que R₇ précédemment pour les formules (V) et (VI), et de préférence, quand R' est un radical alkyle linéaire ou ramifié, celui-ci contenant 1 à 4 atomes de carbone,

- les symboles X sont identiques ou différents et représentent un radical monovalent choisi parmi Y, H et/ou OH,

- x est un nombre entier ou fractionnaire variant de 20 à 150, de préférence 30 à 100.

- t est un nombre entier ou fractionnaire variant de 3 à 9, de préférence 6 à 9, et
- z est un nombre entier ou fractionnaire variant de 0 à 5; de préférence 0 à 2.

Les polyorganosiloxanes époxyfonctionnels peuvent être préparés par réaction d'hydrosilylation entre des huiles à motifs Si-H et des composés époxyfonctionnels tels que 1,2-époxy-4-vinyl-cyclohexane, allylglycidyléther.

Les polyorganosiloxanes vinyloxyfonctionnels peuvent être préparés par réaction d'hydrosilylation entre des huiles à motifs Si-H et des composés vinyloxyfonctionnels tels que l'allylvinyléther, l'allyl-vinyloxyéthoxybenzène.

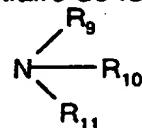
Les polyorganosiloxanes époxyfonctionnels ou vinyloxyfonctionnels utilisés dans le cadre de l'invention se présentent généralement sous forme de fluides présentant une viscosité dynamique à 25°C de 10 à 10.000 mm²/s, et de préférence de 100 à 600 mm²/s.

La viscosité dynamique à 25°C, de toutes les silicones considérées dans la présente description peut être mesurée à l'aide d'un viscosimètre BROOKFIELD, selon la norme AFNOR NFT 76 102 de février 1972).

L'agent aminé stabilisant utilisé dans les compositions selon l'invention comporte au moins une amine dont le point d'ébullition est supérieur à 150°C et de préférence supérieur à 200°C. Cette amine peut être une amine secondaire ou une amine tertiaire.

L'amine utilisable dans les compositions de l'invention est :

20 (1) une amine secondaire ou tertiaire de formule (VIII) :

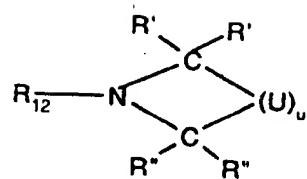


dans laquelle R_9 , R_{10} , et R_{11} sont identiques et/ou différents et choisis parmi le groupe constitué de :

- un radical monovalent alkyle, alkoxy ou alkylène, linéaire ou ramifié, contenant entre 1 à 12 atomes de carbone, et pouvant contenir et/ou être substitué par au moins un hétéroatome, de préférence un atome d'oxygène, de soufre ou d'azote (par exemple, pour former une fonction réactive telle qu'un groupement époxy, cétone ou hydroxyle),
- un radical monovalent cycloalkyle contenant entre 3 et 9 atomes de carbone et pouvant contenir et/ou être substitué par au moins un hétéroatome, de préférence un atome d'oxygène, de soufre ou d'azote (par exemple, une fonction réactive telle qu'un groupement époxy, cétone ou hydroxyle), et
- un radical hydrogène.

35 (2) ou une amine cyclique encombrée stériquement de formule (IX) :

10



dans laquelle :

- R_{12} correspond à R_9 ,
- R' et R'' sont identiques ou différents et correspondent à un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant entre 1 et 12 atomes de carbone, et pouvant contenir ou être substitué par au moins un hétéroatome, de préférence un atome d'oxygène, de soufre ou d'azote (par exemple, pour former une fonction réactive telle qu'un groupement époxy, cétone ou hydroxyle),
- U est une valence libre ou un radical méthylène, et u est compris entre 1 et 9 pour former un cycle pouvant :

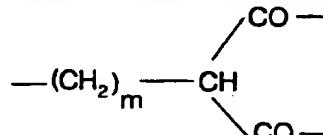
- contenir au moins un hétéroatome, de préférence un atome d'oxygène, de soufre ou d'azote, et/ou
- être substitué par au moins un hétéroatome, un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant 1 à 4 atomes, l'hétéroatome étant de préférence un atome d'oxygène, de soufre ou d'azote (par exemple, pour former une fonction réactive telle qu'un groupement époxy, cétone ou hydroxyle).

(3) ou une amine constituée de motifs de formule (VIII) et (IX) reliés entre eux par au moins un radical organique, saturé ou non saturé, au moins divalent R_{13} , pouvant contenir et/ou être substitué par un hétéroatome.

A titre d'exemples non limitatifs, le radical R_{13} peut être choisi parmi :

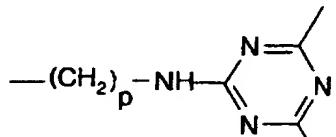
- les radicaux alkylènes linéaires ou ramifiés, ayant 2 à 18 atomes de carbone;
- les radicaux alkylène-carbonyle dont la partie alkylène linéaire ou ramifiée, comporte 2 à 20 atomes de carbone;
- les radicaux alkylène-cyclohexylène dont la partie alkylène linéaire ou ramifiée, comporte 2 à 12 atomes de carbone et la partie cyclohexylène comporte un groupement OH et éventuellement 1 ou 2 radicaux alkyles ayant 1 à 4 atomes de carbone;
- les radicaux de formule $-R_{14}-O-R_{14}$ dans laquelle les radicaux R_{14} identiques ou différents représentent des radicaux alkylènes ayant 1 à 12 atomes de carbone;
- les radicaux de formule $-R_{14}-O-R_{14}$ dans laquelle les radicaux R_{14} ont les significations indiquées précédemment et l'un d'entre eux ou les deux sont substitués par un ou deux groupement(s) -OH;
- les radicaux de formule $-O-CO-R_{14}$ dans laquelle le radical R_{14} a la signification indiquée précédemment;

- les radicaux de formule $-R_{14}-COO-R_{14}$ dans laquelle les radicaux R_{14} ont les significations indiquées précédemment;
- les radicaux de formule $-R_{15}-O-R_{16}-O-CO-R_{15}$ dans laquelle les radicaux R_{15} et R_{16} identiques ou différents, représentent des radicaux alkylénés ayant 2 à 12 atomes de carbone et le radical R_{16} est éventuellement substitué par un radical hydroxyle;
- un groupement trivalent de formule :



où m représente un nombre de 2 à 20;

- un groupement trivalent de formule :



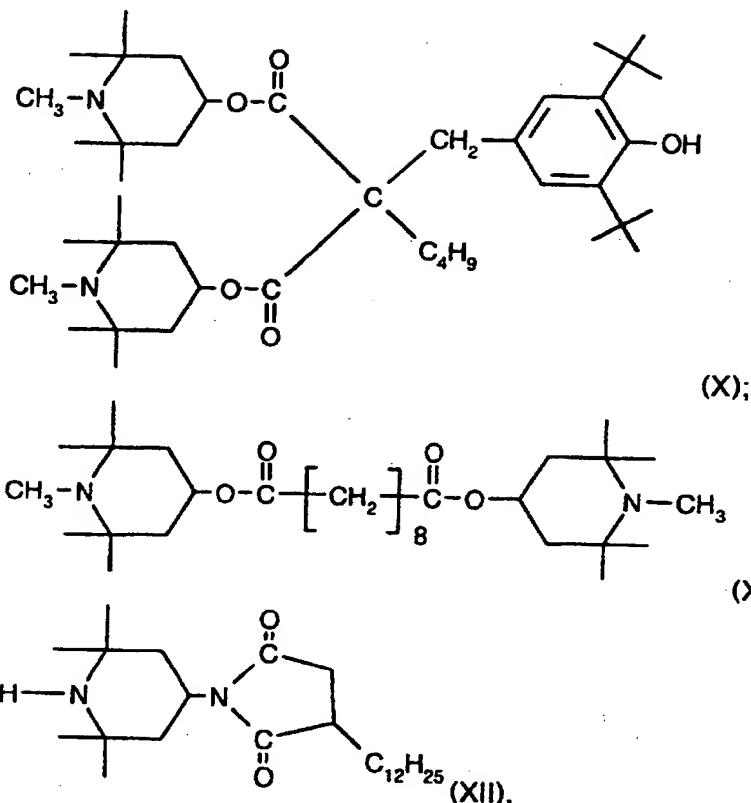
où p représente un nombre de 2 à 20.

De préférence, les amines encombrées stériquement en accord avec les compositions selon l'invention comporte en α de l'atome d'azote des groupements alkyles comportant 1 à 4 atomes de carbone, et de préférence des groupements méthyles. Selon une autre variante préférée de l'invention, les amines encombrées stériquement contiennent des motifs pypéridinyles.

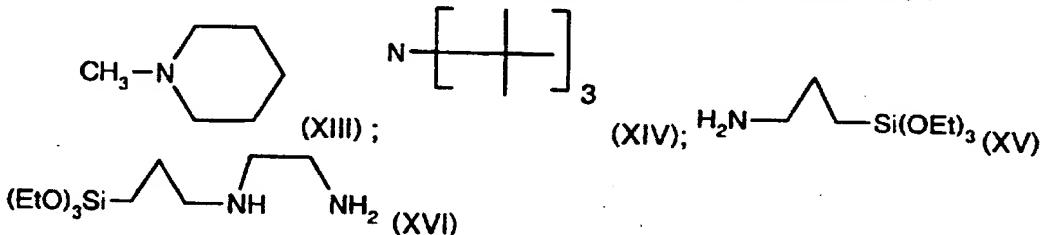
Il est à noter que la plupart des amines encombrées utilisées comme agent de stabilité à la lumière (type "HALS") se révèlent être de très bonnes candidates pour satisfaire aux exigences des agents stabilisants utilisés dans le cadre de l'invention, bien que leur propriété intrinsèque de stabilité à la lumière n'ait pas de relation directe avec le mode d'action des agents aminés stabilisants des compositions selon l'invention. A ce sujet, il est possible d'utiliser les différents types d'amines encombrées des documents EP 162 524 et EP 263 561.

De nombreux types d'amines encombrées disponibles dans l'industrie ont donné de bons résultats, et notamment :

- 25 - les produits TINUVIN commercialisés par la société CIBA GEIGY, en particulier les produits TINUVIN 144 et TINUVIN 292, respectivement de formules (X) et (XI),
- les produits CYAGARD commercialisés par CYTEC, en particulier le produit CYAGARD UV 1164L, et
- 30 - les produits SANDUVAR, en particulier le produit SANDUVAR 3055, de formule (XII) commercialisé par la société SANDOZ.



5 D'autres types d'amines répondant aux formules (VIII) et (IX) sont également de bonnes candidates pour être utilisées dans les compositions de l'invention; à titre d'exemple, la structure de certaines de ces amines est donnée ci-dessous :



10 Le pourcentage d'agent aminé généralement utilisé en poids par rapport au poids total de l'huile est compris entre 1 et 1.000 ppm et de préférence entre 10 et 100 ppm. Dans le cas d'agent aminé de type HALS, la quantité est de l'ordre de 20 à 100 ppm.

15 Les compositions selon l'invention peuvent comporter en outre d'autres ingrédients tels que des modulateurs d'adhérence permettant d'augmenter ou de diminuer les forces d'adhérence obtenues à partir du polyorganosiloxane seul (résines ou polymères linéaires silicones portant des fonctions vinyle, époxy, vinyléther, alcool), des pigments, des photosensibilisateurs, des agents fongicides, bactéricides et anti-microbiens, des inhibiteurs de corrosion, etc..

Les compositions selon l'invention sont utiles dans le domaine des revêtements anti-adhérents sur les matériaux cellulosiques, les films, les peintures, l'encapsulation de

composants électriques et électroniques, les revêtements pour textiles, ainsi que pour le gainage de fibres optiques.

Elles sont tout particulièrement intéressantes lorsqu'elles sont utilisées sous forme liquide pour rendre non-adhérent un matériau tel que des feuilles métalliques, du verre, 5 des matières plastiques ou du papier, à d'autres matériaux auxquels il adhérerait normalement.

Les compositions en accord avec l'invention présentent avantageusement une viscosité ne dépassant pas 5.000 mPa.s, de préférence ne dépassant pas 4.000 mPa.s à 25°C. A titre de variante, on préférera les compositions dont la viscosité du bain est 10 comprise entre 200 et 1.000 mPa.s à 25°C.

L'invention vise également un procédé permettant de rendre non-adhérent la surface d'un premier article (par exemple des feuilles) au contact de la surface d'un second article, la surface du premier article étant normalement adhérente à la surface du second article. Ce procédé de préparation d'article à surface non-adhérente 15 comprend les étapes suivantes :

- a) appliquer une quantité de la composition selon l'invention, comprise généralement entre 0,1 et 5 g par m² de la surface dudit article,
- b) réticuler la composition par apport d'énergie dont au moins une partie, de préférence la totalité, est fournie par un rayonnement U.V..

20 Le rayonnement U.V. utilisé présente une longueur d'onde comprise entre 200 et 400 nanomètres. La durée d'irradiation peut être courte et elle est généralement inférieure à 1 seconde et est de l'ordre de quelques centièmes de seconde pour les très faibles épaisseurs de compositions déposées sur les surfaces. La réticulation s'effectue avantageusement en l'absence de tout chauffage. Toutefois, un chauffage entr 25 et 25 100°C n'est pas exclu de l'invention.

De plus, on peut régler le temps de durcissement notamment, par le nombre de lampes U.V. utilisées, par la durée d'exposition aux U.V. et par la distance entre la composition et la lampe U.V..

Les compositions sans solvant, c'est-à-dire non diluées, sont appliquées à l'aide 30 de dispositifs aptes à déposer, d'une façon uniforme, de faibles quantités de liquides. On peut utiliser à cet effet par exemple le dispositif nommé "Helio glissant" comportant en particulier deux cylindres superposés; le rôle du cylindre placé le plus bas, plongeant dans le bac d'enduction où se trouve la composition, est d'imprégnier en une couche très mince le cylindre placé le plus haut, le rôle de ce dernier est alors de déposer sur le 35 papier les quantités désirées de composition dont il est imprégné; un tel dosage est obtenu par réglage de la vitesse respective des deux cylindres qui tournent en sens inverse l'un de l'autre.

Les quantités de compositions déposées sur les supports sont variables et s'échelonnent le plus souvent entre 0,1 et 5 g par m² de surface traitée. Ces quantités dépendent de la nature des supports et des propriétés anti-adhérentes recherchées. Elles sont plus souvent comprises entre 0,5 et 3 g/m² pour des supports non poreux.

5 La présente invention a également pour objet les articles (feuilles par exemple) constitués d'un matériau solide (métal, verre, matière plastique, papier, etc.) dont une surface au moins est revêtue de la composition ci-dessus décrite photoréticulée ou réticulée sous faisceau d'électrons.

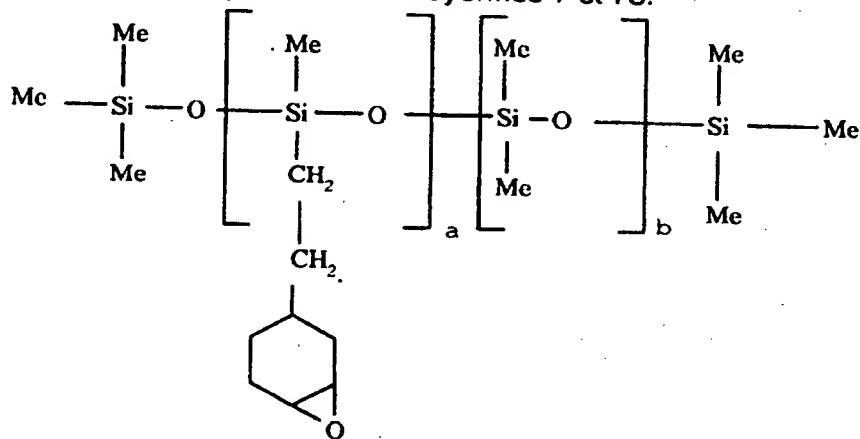
10 Les articles, matériaux ou supports ainsi enduits peuvent être ultérieurement mis en contact avec d'autres matériaux adhésifs tels que par exemple certains matériaux de type caoutchouc ou acrylique. Après contact par pression, les matériaux adhésifs sont aisément détachables de l'article enduit de la composition photoréticulée.

EXEMPLES

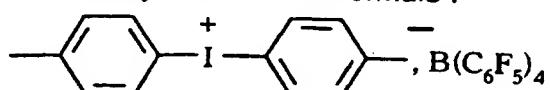
15 Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif et ne peuvent être considérés comme une limite du domaine et de l'esprit de l'invention.

I. Constituants des compositions

Les polyorganosiloxanes fonctionnalisés mis en oeuvre dans les exemples sont des (1,2-époxy-4-éthyl-cyclohexyl)polydiméthylsiloxanes de formule (XVII) dans laquelle a et b ont respectivement pour valeurs moyennes 7 et 73.



Le photoamorceur utilisé dans les exemples est un borate d'onium; le tétrakis (pentafluorophényl) borate de ditolyliodonium de formule :



25 L'entité cationique de ce borate d'onium ainsi que le borate d'onium sont préparés selon la méthodologie générale décrite dans les demandes de brevets européens N° 562 922 et 562 897.

L'entité anionique borate est préparée selon le protocole ci-dessous.

Le bromopentafluorobenzène (21,3 g, 0,086 mole) et l'éther isopropylique sont chargés, sous atmosphère inerte, dans un ballon de 500 ml équipé d'une agitation mécanique, d'un réfrigérant et d'une ampoule de coulée. Le mélange est agité et est refroidi à la température de - 78°C à l'aide d'un bain acétone + glace carbonique.

5 Le n-butyllithium en solution dans l'hexane (1,6 M, 52,3 ml, 0,97 éq) est chargé dans l'ampoule de coulée, puis est additionné en 10 minutes environ. Le mélange est ensuite laissé pendant 30 mn sous agitation à la température de 78°C.

10 L'ampoule de coulée est remplacée par une ampoule de coulée contenant le trichlorure de bore en solution dans l'hexane (1,0 M, 19 ml). Le trichlorure de bore est ajouté en 15 mn, puis le mélange réactionnel est laissé pendant 30 mn sous agitation à la température de - 78°C.

15 On laisse ensuite revenir à température ambiante le mélange en 1h environ. On ajoute alors une solution aqueuse saturée en KCl (100 ml). Le mélange est alors biphasique et homogène. L'éther isopropylique est distillé. Le $KB(C_6F_5)_4$ précipite en fin de distillation. Il est récupéré par filtration, puis il est lavé avec une solution saturée en KCl (100 ml) avant d'être séché sous vide à la température de 35°C.

On obtient ainsi un produit titrant 97% en produit attendu, avec un rendement de 99%.

20 Le système photoamorceur est préparé par mise en solution du borate d'onium (éventuellement complété par une partie du polyorganosiloxane utilisé dans les compositions), dans du lactate de n-butyle.

25 L'agent aminé stabilisant est le trioctylamine pour compositions des exemples 3 à 4 et le TINUVIN 292 pour les compositions des exemples 5, 6, 9, et 10.

II. Préparations de compositions selon l'invention

25 Exemple 1

Une solution de borate d'onium à 20% en poids dans du lactate de n-butyle est préparée à $t_1 = 0$.

30 A 100 parties en poids de polyorganosiloxane de formule (XVII), on ajoute 2.5 parties en poids de la solution de borate d'onium à 20% au temps $t_2 = t_1 + \epsilon$ (c'est-à-dire juste après la préparation de la solution de borate d'onium).

On mélange par agitation manuelle pendant 1 mn.

Exemple 2

Une solution de borate d'onium à 20% en poids dans du lactate de n-butyle est préparée à $t_1 = 0$.

35 A 100 parties en poids de polyorganosiloxane de formule (XVII), on ajoute 2.5 parties en poids d'une solution de borate d'onium à 20% au temps $t_3 = t_1 + 6$ mois (c'est-à-dire juste 6 mois après la préparation de la solution de borate d'onium).

On mélange par agitation manuelle pendant 1 mn.

Exemple 3

Une solution de borate d'onium à 20% en poids dans du lactate de n-butyle est préparée à $t_1 = 0$.

5 A 100 parties en poids de polyorganosiloxane de formule (XVII) dans lequel on a introduit auparavant 50 ppm de trioctylamine, on ajoute 2.5 parties en poids d'une solution de borate d'onium à 20% au temps $t_2 = t_1 + \epsilon$ (c'est-à-dire juste après la préparation de la solution de borate d'onium).

On mélange par agitation manuelle pendant 1 mn.

10 Exemple 4

Une solution de borate d'onium à 20% en poids dans du lactate de n-butyle est préparée à $t_1 = 0$.

15 A 100 parties en poids de polyorganosiloxane de formule (XVII) dans lequel on a introduit auparavant 50 ppm de trioctylamine, on ajoute 2.5 parties en poids d'une solution de borate d'onium à 20% au temps $t_3 = t_1 + 6$ mois (c'est-à-dire juste 6 mois après la préparation de la solution de borate d'onium).

On mélange par agitation manuelle pendant 1 mn.

Exemple 5

20 Une solution de borate d'onium à 20% en poids dans du lactate de n-butyle est préparée à $t_1 = 0$.

A 100 parties en poids de polyorganosiloxane de formule (XVII) dans lequel on a introduit auparavant 50 ppm de TINUVIN™ 292, on ajoute 2.5 parties en poids d'une solution de borate d'onium à 20% au temps $t_2 = t_1 + \epsilon$ (c'est-à-dire juste après la préparation de la solution de borate d'onium).

25 On mélange par agitation manuelle pendant 1 mn.

Exemple 6

Une solution de borate d'onium à 20% en poids dans du lactate de n-butyle est préparée à $t_1 = 0$.

30 A 100 parties en poids de polyorganosiloxane de formule (XVII) dans lequel on a introduit auparavant 50 ppm de TINUVIN™ 292, on ajoute 2.5 parties en poids d'une solution de borate d'onium à 20% au temps $t_3 = t_1 + 6$ mois (c'est-à-dire juste 6 mois après la préparation de la solution de borate d'onium).

On mélange par agitation manuelle pendant 1 mn.

35 Exemple 7 Les conditions sont identiques à celles de l'exemple 1, à l'exception des quantités de polyorganosiloxane de formule (XVII) et de solution de borate d'onium à 20%.

A un mélange de 90 parties en poids de polyorganosiloxane de formule (XVII) et 10 parties en poids de polyorganosiloxane de formule similaire à (XVII) dans laquelle $a = 2$ et $b = 200$, on ajoute 3 parties en poids de la solution de borate d'onium.

On mélange par agitation manuelle pendant 1 mn.

5 **Exemple 8**

Les conditions sont identiques à celles de l'exemple 2, à l'exception des quantités de polyorganosiloxane de formule (XVII) et de solution de borate d'onium à 20%.

A un mélange de 90 parties en poids de polyorganosiloxane de formule (XVII) et 10 parties en poids de polyorganosiloxane de formule similaire à (XVII) dans laquelle 10 $a = 2$ et $b = 200$, on ajoute 3 parties en poids de la solution de borate d'onium.

On mélange par agitation manuelle pendant 1 mn.

Exemple 9

Une solution de borate d'onium à 20% en poids dans du lactate de n-butyle est préparée à $t_1 = 0$.

15 A un mélange de 90 parties en poids de polyorganosiloxane de formule (XVII) et 10 parties en poids de polyorganosiloxane de formule similaire à (XVII) où $a = 2$ et $b = 200$ dans lequel on a introduit auparavant 50 ppm de TINUVIN™ 292, on ajoute 3 parties en poids d'une solution de borate d'onium à 20% au temps $t_2 = t_1 + \varepsilon$ (c'est-à-dire juste après la préparation de la solution de borate d'onium).

20 On mélange par agitation manuelle pendant 1 mn.

Exemple 10

Une solution de borate d'onium à 20% en poids dans du lactate de n-butyle est préparée à $t_1 = 0$.

25 A un mélange de 90 parties en poids de polyorganosiloxane de formule (XVII) et 10 parties en poids de polyorganosiloxane de formule similaire à (XVII) où $a = 2$ et $b = 200$ dans lequel on a introduit auparavant 50 ppm de TINUVIN™ 292, on ajoute 3 parties en poids d'une solution de borate d'onium à 20% au temps $t_3 = t_1 + 6$ mois (c'est-à-dire juste 6 mois après la préparation de la solution de borate d'onium).

On mélange par agitation manuelle pendant 1 mn.

III. Tests

On mesure pour chaque composition préparée ci-dessus dans les exemples

- le temps de gel VNC,
- le temps de gel à 45°C au noir,
- le temps de gel sur film PET en couche mince.

5

Mesure du temps de gel VNC sous U.V.

Les tests de réactivité décrits dans les exemples suivants ont été effectués sur un appareil de mesure de point de gel VNC (vibrating needle curometer), commercialisé par la Société RAPRA Ltd, auquel un dispositif d'irradiation U.V. a été ajouté (générateur U.V. Ultracure 100 ss).

10

Au cours de la réticulation, l'aiguille du VNC plongée dans le mélange à étudier va rencontrer une résistance qui va se manifester par une diminution de la tension de sortie de l'appareil. Le temps de gel est le temps mesuré au maximum du point d'amortissement de la vibration.

15

Mesure du temps de gel à 45°C

La composition à tester est conditionnée dans un flacon en verre. Le flacon est fermé puis placé dans un bain marie à 45°C. L'ensemble est mis à l'abri de la lumière.

On examine visuellement au cours du temps et à l'abri de la lumière le passage de l'état liquide à l'état solide (heures, jours).

20

Mesure du temps de gel sur film polyester PET en couche mince

A partir d'un bain marie à 45°C préparé comme précédemment, on dépose la composition à tester sur un film de polyester. On étale la composition afin d'obtenir une couche d'environ 2 à 3 microns d'épaisseur. On examine au cours du temps l'évolution de l'enduction par toucher au doigt et on note le temps correspondant à un toucher sec (= temps de polymérisation).

25

Les résultats des mesures sont donnés sur le tableau 1.

30

Les compositions sans amine donnent des résultats satisfaisants lorsque la solution de photoamorceur est préparée juste avant son utilisation. Dans le cas où cette solution n'est pas utilisée rapidement après préparation (exemples 2 et 8), les résultats des tests sont négatifs et ne permettent pas d'utiliser les compositions à réticuler dans des conditions adéquates pour permettre une réticulation contrôlée et contrôlable.

D'autre part, les résultats aux tests des compositions préparées en accord avec l'invention montrent que ces dernières sont utilisables même après un temps de stockage élevé.

35

De plus, il est à noter que les résultats les meilleurs sont obtenus avec les compositions contenant un agent aminé constitué par une amine encombrée stériquement. Pour ces compositions (exemples 5, 6, 9 et 10); le temps de gel VNC est

inférieur à 1 minute, le temps de gel 45°C/noir est supérieur à 3 jours, et le temps de gel PET est supérieur à 24 heures; ce qui traduit un compromis stabilité et réactivité de très grande valeur.

TABLEAU 1

| Exemples | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Rapport molaire Photoamorceur Amine | 0 | 0 | 36 | 36 | 51 | 51 | 0 | 0 | 51 | 51 |
| Temps de gel VNC (mn) | 0.24 | 0.22 | 1.50 | 1.50 | 0.45 | 0.22 | 0.20 | 0.20 | 0.40 | 0.37 |
| Temps de gel à 45°C/noir | >24h | <3mn | >24h | >24h | >72h | >72h | >24h | <3mn | >72h | >72h |
| Temps de gel sur film PET/noir | 20h | / | 20h | 20h | 26h | 25h | 20h | / | 26h | 24h |

REVENDICATIONS

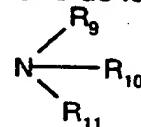
1. Composition réticulable sous radiation à base d'au moins un polyorganosiloxane à groupements fonctionnels réticulables, de type époxy et/ou vinyléther, par voie cationique, caractérisée en ce que ladite composition comprend un agent aminé stabilisant, et un système amorceur de durcissement sous radiation, par activation photochimique, thermique et/ou sous faisceau d'électrons, choisi parmi les sels d'onium ; ladite composition étant stable à l'emploi et au stockage.

5 2. Composition stable réticulable sous radiation à base d'un polyorganosiloxane selon la revendication 1, caractérisée en ce que la composition est sous forme liquide homogène.

10 3. Composition stable réticulable selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que l'agent aminé comporte au moins une amine dont le point d'ébullition est supérieur à 150°C et de préférence supérieur à 200°C.

15 4. Composition stable réticulable selon la revendication 3, caractérisée en ce que l'amine ou les amines sont choisies parmi le groupe constitué de :

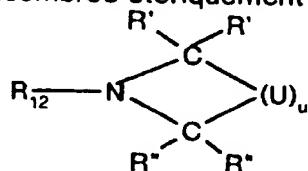
(1) une amine secondaire ou tertiaire de formule (VIII) :



20 dans laquelle R₉, R₁₀, et R₁₁ sont identiques et/ou différents et choisis parmi le groupe constitué de :

- un radical monovalent alkyle, alkoxy ou alkylène, linéaire ou ramifié, contenant entre 1 à 12 atomes de carbone, et pouvant contenir et/ou être substitué par au moins un hétéroatome, de préférence un atome d'oxygène, de soufre ou d'azote,
- un radical monovalent cycloalkyle contenant entre 3 et 9 atomes de carbone et pouvant contenir et/ou être substitué par au moins un hétéroatome, de préférence un atome d'oxygène, de soufre ou d'azote, et
- un radical hydrogène.

(2) une amine cyclique encombrée stériquement de formule (IX) :



30 dans laquelle :

- R_{12} correspond à R_9 ,
- R' et R'' sont identiques ou différents et correspondent à un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant entre 1 et 12 atomes de carbone, et pouvant contenir ou être substitué par au moins un hétéroatome, de préférence un atome d'oxygène, de soufre ou d'azote,
- 5 - U est une valence libre ou un radical méthylène, et u est compris entre 1 et 9 pour former un cycle pouvant :
 - contenir au moins un hétéroatome, de préférence un atome d'oxygène, de soufre ou d'azote, et/ou
 - être substitué par au moins un hétéroatome, un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant 1 à 4 atomes, l'hétéroatome étant de préférence un atome d'oxygène, de soufre ou d'azote,
- 10 (3) une amine constituée de motifs de formule (VIII) et (IX) reliés entre eux par au moins un radical organique, saturé ou non saturé, au moins divalent R_{13} , pouvant contenir et/ou être substitué par un hétéroatome.
- 15 5. Composition stable réticulable selon la revendication 4, caractérisée en ce que l'amine est une amine cyclique stériquement encombrée comportant en α de l'atome d'azote des groupements alkyles de 1 à 4 atomes de carbone.
- 6. Composition stable réticulable selon la revendication 5, caractérisée en ce que l'amine stériquement encombrée est une amine contenant au moins un motif pypéridinylique.
- 20 7. Composition stable réticulable sous radiation à base d'un polyorganosiloxane selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'amorceur de durcissement comprend au moins un sel d'onium d'un élément des groupes 15 à 17 de la classification périodique dont l'entité cationique dudit sel d'onium est choisie parmi les sels d'onium de formule :
- 25
$$[(R^1)_n - A - (R^2)_m]^+ \quad (I)$$

dans laquelle :

 - A représente un élément des groupes 15 à 17 tel que I, S, Se, P et N,
 - le symbole R^1 représente un radical aryle carbocyclique ou hétérocyclique en C_6-C_{20} , ledit radical hétérocyclique pouvant contenir comme hétéroéléments de l'azote et/ou du soufre,
 - le symbole R^2 représente R^1 , un radical alkyle, un alkényle linéaire ou ramifié contenant 1 à 30 atomes de carbone,
 - lesdits radicaux R^1 et R^2 étant éventuellement substitués par un groupement alcoxy contenant entre 1 à 25 atomes de carbone, un groupement alkyle

contenant 1 à 25 atomes de carbone, un groupe nitro, un groupe chloro, un groupe bromo, un groupe cyano, un groupe carboxy et/ou un groupe mercapto,

- n est un nombre entier allant de 1 à v+1, v étant la valence de l'élément A,
- m est un nombre entier allant de 0 à v-1 avec n+m = v+1.

5 8. Composition stable réticulable sous radiation à base d'un polyorganosiloxane selon la revendication 7, caractérisée en ce que l'amorceur de durcissement comprend au moins un sel d'onium d'un élément des groupes 15 à 17 de la classification périodique dont l'entité anionique dudit sel d'onium est choisie parmi le groupe constitué de SbF_6^- , BF_4^- , PF_6^- , CF_3SO_3^- , $\text{B}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_4^-$, $\text{B}(\text{O}_3\text{SC}_2\text{F}_5)_4^-$, et $\text{B}(\text{O}_3\text{SC}_4\text{F}_9)_4^-$.

10 9. Composition stable réticulable sous radiation à base d'un polyorganosiloxane selon l'une quelconque des revendications 7 ou 8, caractérisée en ce que l'amorceur de durcissement comprend au moins un sel d'onium d'un élément des groupes 15 à 17 de la classification périodique dont l'entité anionique dudit sel d'onium est choisie parmi les entités anioniques borate de formule $[\text{B} X_a (\text{R}_4)_b]^-$ (II) dans laquelle :

15

- a est un nombre entier compris entre 0 et 3,
- b est un nombre entier compris entre 1 et 4 avec a + b = 4,
- les symboles X représentent :

20

- un atome d'halogène, de préférence le chlore ou le fluor avec a = 0 à 3,
- une fonction OH avec a = 0 à 2,
- les symboles R_4 sont identiques ou différents et représentent :

25

- un radical phényle substitué par au moins un groupement électroattracteur, de préférence CF_3 , OCF_3 , NO_2 , CN , ou par au moins 2 atomes d'halogène, de préférence le fluor,
- un radical aryle contenant au moins deux noyaux aromatiques tels que biphenyle, naphtyle, éventuellement substitué par au moins un élément ou un groupement électroattracteur, de préférence CF_3 , NO_2 , CN , ou un atome d'halogène, en particulier le fluor.

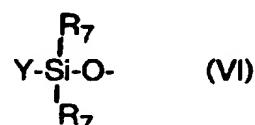
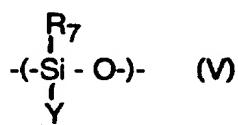
30 10. Composition selon l'une quelconque des revendications 8 à 9, caractérisée en ce que le sel d'onium est choisi parmi le groupe constitué de :

35

$[(\Phi-\text{CH}_3)_2\text{I}]^+$, $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^+$, $[(\text{C}_8\text{H}_{17}-\text{O}-\Phi-\text{I}-\Phi)]^+$, $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$,
 $[(\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\Phi)_2\text{I}]^+$, $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$, $[\text{CH}_3-\Phi-\text{I}-\Phi-\text{CH}(\text{CH}_3)_2]^+$, $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCF}_3)_4]^-$,
 $[\text{CH}_3-\Phi-\text{I}-\Phi-\text{CH}(\text{CH}_3)_2]^+$, $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCF}_3)_4]^-$ et
 $2[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$, $[(\Phi)_2\text{S}-\Phi-\text{S}-\Phi-\text{S}(\Phi)_2]^{+2}$.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit polyorganosiloxane est linéaire ou sensiblement linéaire et constitué de motifs de formule (V) et terminé par des motifs de formule (VI) ou cycliques constitués de motifs de formule (V) :

5



dans lesquelles :

- les symboles R_7 sont semblables ou différents et représentent :

10

- un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant 1 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un halogène, de préférence le fluor, les radicaux alkyles étant de préférence méthyle, éthyle, propyle, octyle et 3,3,3-trifluoropropyle,
- un radical cycloalkyle contenant entre 5 et 8 atomes de carbone cycliques, éventuellement substitué,
- un radical aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone pouvant être substitué, de préférence phényle ou dichlorophényle,
- une partie aralkyle ayant une partie alkyle contenant entre 1 et 4 atomes de carbone et une partie aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone, substituée éventuellement sur la partie aryle par des halogènes, des alkyles et/ou des alkoxyles contenant 1 à 3 atomes de carbone.

15

- les symboles Y sont semblables ou différents et représentent :

20

- le groupement R_7 , un radical hydrogène et/ou
- un groupement organofonctionnel réticulable par voie cationique, de préférence un groupement époxyfonctionnel et/ou vinyloxyfonctionnel, relié au silicium du polyorganosiloxane par l'intermédiaire d'un radical divalent contenant de 2 à 20 atomes de carbone et pouvant contenir au moins un hétéroatome, de préférence de l'oxygène,
- et l'un au moins des symboles Y représentant un groupement organique fonctionnel réticulable par voie cationique.

25

12. Composition selon la revendication 11, caractérisée en ce que ledit polyorganosiloxane présente une viscosité à 25°C de l'ordre de 10 à 10.000 mm²/s.

30

13. Procédé de préparation de composition réticulable selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le procédé comprend les étapes suivantes :

- a) mélanger un agent aminé au polyorganosiloxane pour former une première composition stabilisée,
- b) ajouter ensuite une seconde composition miscible comprenant l'amorceur de durcissement pour former ladite composition réticulable.

5 14. Procédé de préparation de composition réticulable selon la revendication 13, caractérisé en ce que la seconde composition est sous forme liquide, l'amorceur de durcissement étant solubilisé en option dans un solvant compatible au polyorganosiloxane.

10 15. Procédé de préparation d'articles à surface non-adhérente, caractérisé en ce que l'édit procédé comprend les étapes suivantes :

- a) appliquer entre 0,1 et 5 g par m² de la surface dudit article de composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12,
- b) réticuler ladite composition par apport d'énergie dont au moins une partie est fournie par un rayonnement U.V..

15 16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que l'opération de réticulation est réalisée par un rayonnement U.V. de longueur d'onde de l'ordre de 200 à 400 nanomètres.

17. Utilisation des composés selon l'une des revendications 1 à 12 pour la réalisation de revêtements anti-adhérents.

20 18. Revêtement anti-adhérent susceptible d'être obtenu par le procédé tel que défini à l'une quelconque des revendications 13 à 16.

19. Article à surface anti-adhérente susceptible d'être obtenu par le procédé tel que défini à l'une quelconque des revendications 13 à 16.

25 20. Utilisation d'au moins une amine pour la réparation de composition stable au stockage.

21. Utilisation selon la revendication précédente caractérisée en ce que la stabilisation est effectuée par neutralisation des traces d'acides, provenant notamment du photoamorceur.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No
PCT/FR 97/01492

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C09D183/06 C08K5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C09D C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Description of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|--|-----------------------|
| X | EP 0 576 247 A (GENERAL ELECTRIC) 29 December 1993 see claim 10 | 1-6 |
| Y | --- | 7-21 |
| Y | EP 0 697 449 A (DOW CORNING) 21 February 1996 cited in the application see claim 1 | 7-21 |
| A | EP 0 703 236 A (RHONE-POULENC) 27 March 1996 see claims 3,8 | 1 |



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search

29 October 1997

Date of mailing of the international search report

06.11.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patenttaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lentz, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern al Application No

PCT/FR 97/01492

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|--|--|
| EP 576247 A | 29-12-93 | AU 4123993 A CA 2098642 A JP 6100797 A | 06-01-94 26-12-93 12-04-94 |
| EP 697449 A | 21-02-96 | US 5594042 A AU 2855195 A JP 8170050 A US 5624762 A | 14-01-97 29-02-96 02-07-96 29-04-97 |
| EP 703236 A | 27-03-96 | FR 2724660 A BR 9504690 A CA 2158405 A FI 954350 A JP 8104706 A NO 953622 A | 22-03-96 08-10-96 17-03-96 17-03-96 23-04-96 18-03-96 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 97/01492

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C09D183/06 C08K5/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C09D C08K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-----------|--|-------------------------------|
| X | EP 0 576 247 A (GENERAL ELECTRIC) 29 décembre 1993 voir revendication 10 | 1-6 |
| Y | --- | 7-21 |
| Y | EP 0 697 449 A (DOW CORNING) 21 février 1996 cité dans la demande voir revendication 1 | 7-21 |
| A | EP 0 703 236 A (RHONE-POULENC) 27 mars 1996 voir revendications 3,8 ----- | 1 |

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (elle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

| | | |
|---|---|--|
| 1 | Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 29 octobre 1997 | Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 06.11.97 |
| | Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 | Fonctionnaire autorisé Lentz, J |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 97/01492

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|------------------------|--|--|
| EP 576247 A | 29-12-93 | AU 4123993 A CA 2098642 A JP 6100797 A | 06-01-94 26-12-93 12-04-94 |
| EP 697449 A | 21-02-96 | US 5594042 A AU 2855195 A JP 8170050 A US 5624762 A | 14-01-97 29-02-96 02-07-96 29-04-97 |
| EP 703236 A | 27-03-96 | FR 2724660 A BR 9504690 A CA 2158405 A FI 954350 A JP 8104706 A NO 953622 A | 22-03-96 08-10-96 17-03-96 17-03-96 23-04-96 18-03-96 |